

DERWENT-ACC-NO: 1997-175526  
DERWENT-WEEK: 199716  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sintered silicon nitride body used in gas turbine parts - comprising  
outer surface layer with rare earth sintering aid, thin layers of sintering  
aid, and crystalline boundary phase

PATENT-ASSIGNEE: NGK SPARK PLUG CO LTD[NITS]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0212658 (July 28, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09040464 A	February 10, 1997	N/A	006	C04B 035/584

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP09040464A	N/A	1995JP-0212658	July 28, 1995

INT-CL\_(IPC): B32B005/00; C04B035/584 ; C04B035/64

ABSTRACTED-PUB-NO: JP09040464A

BASIC-ABSTRACT: The sintered silicon nitride body comprises: (i) an outer surface layer with at least 150 pts. wt. of the rare earth element sintering aid; (ii) 1st thin layer with 5-50 pts. wt. of the sintering aid; (iii) 2nd thin layer with 90-110 pts. wt. of the sintering aid and crystalline grain boundary phase; and (iv) the main portion with 100 pts. wt. of the sintering aid, and grain boundary phase mixed with crystalline and amorphous substance.

USE - As material or raw material for gas turbine heat engine structural part.

ADVANTAGE - Provides the sintered body with practically sufficient properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

SINTER SILICON NITRIDE BODY GAS TURBINE PART COMPRISE OUTER  
SURFACE LAYER RARE  
EARTH SINTER AID THIN LAYER SINTER AID CRYSTAL BOUNDARY PHASE

DERWENT-CLASS: L02 P73

5-250  $\mu$

Note machine  
translation

CPI-CODES: L02-H02B2;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-056102

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-145108

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40464

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/584			C 0 4 B 35/58	1 0 2 X
B 3 2 B 5/00			B 3 2 B 5/00	Z
C 0 4 B 35/64			C 0 4 B 35/64	A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-212658	(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月28日	(72) 発明者	高木 保宏 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	浦島 和浩 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 窒化珪素質焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化雰囲気下、特定の温度範囲で熱処理することにより、耐酸化性が高く、高温における曲げ強度に優れ、また、特にクリープによる歪み量の小さい窒化珪素質焼結体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 窒化珪素粉末89重量%（以下、%という。）に、 $Yb_2O_3$  粉末8%、 $Al_2O_3$  粉末1%及び $AlN$ 粉末2%を配合し、窒化珪素製のボールミルを使用して、湿式で混合粉碎した。その後、得られた粉碎物を乾燥し、 $55 \times 55 \times 25$  mmの形状に静水圧プレス法によって成形した。次いで、この成形体を窒素ガス雰囲気中、熱間静水圧プレス法によって1800℃で2時間焼成した。得られた焼結体を大気雰囲気下、1300℃で1000時間熱処理し、その最表層を常法によって除去し、特定の表面構造を有する窒化珪素質焼結体を得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも希土類元素を焼結助剤成分として含む窒化珪素質焼結体において、該焼結体は、その表面から順に、最表層、第1の薄層、第2の薄層及び主体部からなり、上記主体部の焼結助剤成分量を100とした場合に、上記最表層中の焼結助剤成分量が重量比で150以上、上記第1の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で5～50、及び上記第2の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で90～110であり、上記第2の薄層中の粒

10 界相は結晶質であって、且つ上記主体部の粒界相は、結晶質と非晶質とが混在していることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【請求項2】 少なくとも希土類元素を焼結助剤成分として含む窒化珪素質焼結体において、該焼結体は、その表面から順に、第1の薄層、第2の薄層及び主体部からなり、上記主体部の焼結助剤成分量を100とした場合に、上記第1の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で5～50、及び上記第2の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で90～110であり、上記第2の薄層中の粒界相は結

晶質であって、且つ上記主体部の粒界相は、結晶質と非晶質とが混在していることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【請求項3】 上記第1の薄層の厚さは5～250 $\mu$ mであって、上記第2の薄層の厚さは10～350 $\mu$ mである請求項1又は2記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項4】 JIS R1612に従い、大気中、1400℃で200MPaの曲げ応力を負荷した場合の、100時間経過後の歪み量が0.001未満である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項5】 窒化珪素粉末と、少なくとも希土類元素を含む焼結助剤粉末との組成物を、成形し、焼成した後、酸化雰囲気下、1100～1600℃で30時間以上熱処理することにより請求項1記載の最表層を備える窒化珪素質焼結体を製造し、その後、該最表層を除去することを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐酸化性が高く、高温における曲げ強度に優れ、且つ、特にクリープによる歪み量の少ない窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関する。本発明の窒化珪素質焼結体は、ガスタービン等の熱機関の構造用部品等の材料又は素材として使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】窒化珪素質焼結体は、機械的特性、耐熱性及び耐食性等に優れているため、自動車用エンジンやガスタービンエンジン等の熱機関に用いられる構造材料への応用が試みられている。

【0003】窒化珪素は、共有結合性が高いため難焼結性であって、焼結させるためには $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 及

び希土類元素の酸化物等の焼結助剤を使用する必要がある。しかし、これら焼結助剤を使用して得られる焼結体は、高温における曲げ強度或いは耐クリープ性等が低下する傾向にあり、焼結助剤の種類、使用量等の検討、或いは粒界を結晶化する等の方法により、上記曲げ強度等の低下を抑える試みがなされている。

【0004】例えば、特開平6-183842号公報には、焼成温度より更に高い温度で熱処理することにより結晶粒を粗大化させ、耐クリープ性を向上させる技術が開示されている。また、特開平6-87665号公報及び特開平6-135706号公報には、金属珪素粉末を窒化して得られる窒化珪素粉末において、フッ素、塩素、鉄等、特定の元素の含有量を特定量以下とすることにより、耐クリープ性を改良する技術が開示されている。更に、特公昭61-315号公報には、粒界を結晶化することにより、特に高温耐クリープ性に優れた窒化珪素焼結体を得る技術が記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の粒子の粗大化による方法では、耐クリープ性は向上するものの、同時に欠陥寸法の増大が予想され、強度の低下を招く恐れがある。また、フッ素、塩素等の不純物の量を低減する方法も、耐クリープ性の改良に有効ではあると思われるが、非常にコストの高い製品となり現実的ではない。更に、粒界の結晶化は、現在、最もよく知られた手軽な方法であり、耐クリープ性向上にかなり有効な手段ではあるが、耐酸化性の点で問題があり、必ずしも有利な方法とはいえない。

【0006】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、耐酸化性が高く、高温における曲げ強度に優れ、また、特に高温におけるクリープによる歪み量の小さい窒化珪素質焼結体及びその製造方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】第1発明の窒化珪素質焼結体は、少なくとも希土類元素を焼結助剤成分として含む窒化珪素質焼結体において、該焼結体は、その表面から順に、最表層、第1の薄層、第2の薄層及び主体部からなり、上記主体部の焼結助剤成分量を100とした場合に、上記最表層中の焼結助剤成分量が重量比で150以上、上記第1の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で5～50、及び上記第2の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で90～110であり、上記第2の薄層中の粒界相は結晶質であって、且つ上記主体部の粒界相は、結晶質と非晶質とが混在していることを特徴とする。

【0008】また、第2発明の窒化珪素質焼結体は、少なくとも希土類元素を焼結助剤成分として含む窒化珪素質焼結体において、該焼結体は、その表面から順に、第1の薄層、第2の薄層及び主体部からなり、上記主体部の焼結助剤成分量を100とした場合に、上記第1の薄

層中の焼結助剤成分量が重量比で5～50、及び上記第2の薄層中の焼結助剤成分量が重量比で90～110であり、上記第2の薄層中の粒界相は結晶質であって、且つ上記主体部の粒界相は、結晶質と非晶質とが混在していることを特徴とする。

【0009】更に、第3発明の窒化珪素質焼結体は、上記第1の薄層の厚さは5～250 $\mu$ mであって、上記第2の薄層の厚さは10～350 $\mu$ mであることを特徴とする。

【0010】窒化珪素としては、不純物としての酸素量が1～3重量%程度であり、その他の不純物は極く少ないものが好ましく、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型いずれも特に制限されることなく使用することができる。また、上記「焼結助剤成分」は、少なくとも「希土類元素」を含んでおり、希土類元素としては、Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er及びYb等の元素が挙げられる。本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素及び焼結助剤の各原料粉末の所要量を秤量し、調合した後、混合した粉末に適当なバインダ等を添加し、その後、成形し、焼成し、次いで、熱処理し、最表層を除去し、又は除去せず得ることができる。

【0011】焼結助剤成分を構成することとなる焼結助剤としては、希土類元素を含むものの他に、焼結助剤として通常使用されているMg、Al、V、Mo及びW等の各元素を含むものを使用することもできる。これら焼結助剤はその多くが酸化物からなり、また酸化物でない場合も焼成によりそのほとんどが酸化物に変化して焼結助剤成分となる。具体的には、例えばEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>等、またはこれらの複酸化物若しくは珪酸化合物となって、通常、実質的にその全量が窒化珪素からなる粒子の粒子間に結晶質又は非晶質の粒界相を形成する。尚、焼結助剤の原料粉末としては、酸化物又は焼成過程において酸化物に変化し得るもの、例えば炭酸塩、酢酸塩等の塩或いは水酸化物等の粉末を使用することができる。

【0012】上記の成形は公知の方法で実施することができ、例えばプレス成形、鋳込成形、押出成形及びインジェクション成形等の方法によって、所望の形状に成形することができる。成形品の焼成は、例えば1600～2300℃の温度範囲で、窒素ガス、窒素ガスと水素ガス或いは不活性ガスとの混合ガス等の雰囲気下を実施される。焼成方法としては、常圧焼成法、ガス圧焼成法、熱間静水圧プレス法、ホットプレス法などが挙げられ、また、珪素粉末と希土類元素化合物、或いはこれに窒化珪素粉末を加えた系を窒素雰囲気下、焼成した反応焼結体を、上記焼成方法で再度焼成することもできる。

【0013】上記「最表層」における焼結助剤成分量が重量比で150未満では、上記第1の薄層における上記重量比が50以下となるほどに、焼結助剤成分量が厚さ方向に偏在した焼結体を得ることができない。また、こ

の最表層の厚さは特に制限されず、第1の薄層の厚さが所定の範囲となるように熱処理した場合に、通常、5～20 $\mu$ m程度の厚さとなる。

【0014】更に、上記「第1の薄層」においては、その粒界相が非晶質である場合には、この第1の薄層における焼結助剤成分量の量比が低いことと相まって、耐酸化性が向上し、それに伴って耐クリープ性も更に優れたものとなり、クリープによる歪みの生成が抑えられるため好ましい。

【0015】第1の薄層における焼結助剤成分量の重量比が5未満では、窒化珪素粒子間の結合力の低下を招き、この重量比が50を越える場合は、得られる窒化珪素質焼結体の耐酸化性が低下し、クリープによる歪み量も増大する。また、この第1の薄層の厚さが5 $\mu$ m未満では、耐酸化性、耐クリープ性がともに低下し、250 $\mu$ mを越える場合は曲げ強度が劣るため好ましくない。この厚さは45～110 $\mu$ mであることが好ましく、この範囲であれば、焼結助剤の種類等にかかわらず、より曲げ強度等に優れた窒化珪素質焼結体を得ることができる。

【0016】更に、上記「第2の薄層」においては、粒界相は、R<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>で表されるD相、R<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>N<sub>4</sub>で表されるA相、R<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>で表されるJ相及びR<sub>20</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>で表されるH相等の「結晶質」により構成されている。そのため、耐クリープ性が更に改善される。

【0017】また、第2の薄層における焼結助剤成分量の重量比は90～110の範囲であるが、通常、主体部の平均値と同程度となり、重量比は100前後となる。この第2の薄層と、主体部との大きな相違は、その粒界相にあり、主体部では結晶質部分とともに、明らかに非晶質部分が存在するが、第2の薄層では上記のように実質的に結晶質によって形成されており、この点に第2の薄層の大きな特徴がある。尚この第2の薄層の厚さが10 $\mu$ m未満では、耐クリープ性が低下するため好ましくない。

【0018】また、本発明の窒化珪素質焼結体では、第2発明のように、酸化物の量比が高い最表層を有さず、第1及び第2の薄層と「主体部」とからなる焼結体とすることが好ましい。この最表層は実質的に酸化物からなる層であるため、高温における曲げ強度のばらつきが大きくなることがあり、この最表層を除くことによって高温特性の安定性を高めることができるからである。

【0019】かかる窒化珪素質焼結体は、第5発明のように、窒化珪素粉末と、少なくとも希土類元素を含む焼結助剤粉末との組成物を、成形し、焼成した後、酸化雰囲気下、1100～1600℃で30時間以上熱処理することにより請求項1記載の最表層を備える窒化珪素質焼結体を製造し、その後、該最表層を除去することにより製造することができる。

【0020】上記熱処理の雰囲気、窒素ガス雰囲気或いは不活性ガス雰囲気等、非酸化性雰囲気である場合は、焼結助剤の焼結体表面への拡散効果に乏しく、焼結助剤からなる粒界相の少ない層、即ち第1の薄層が十分に形成されない。また、熱処理温度が1100℃未満では、熱処理効果が不十分で、本発明において特定された最表層と第1及び第2の薄層が生成せず、耐酸化性が低下し、得られる窒化珪素質焼結体のクリープによる歪み量が増大することもある。この温度が1600℃を超える場合は、たとえ処理時間を短くしても、材料の熱劣化を抑えることができず曲げ強度の低下を招く。

【0021】更に、熱処理時間は、通常、処理温度が低ければ上記範囲内においてより長時間とし、処理温度が高ければ短時間とする。しかし、必ずしもこのように調整する必要はなく、比較的高い処理温度で長時間処理しても、本発明の窒化珪素質焼結体を得ることができる。また、処理時間が30時間未満では、比較的高温で処理しても目的とする焼結体を得ることができない。

【0022】第2発明の窒化珪素質焼結体では、その表層部に、焼結助剤成分の量的な割合が低く、且つ好ましくは非晶質である厚さ数十〜数百μm程度の第1の薄層と、その内側に、焼結助剤成分の量的な割合は主体部の平均値と同程度であって、結晶質であり、且つ上記と同程度の厚さの第2の薄層とを有する構造となっている。このような構成とすることにより、耐酸化性が向上し、高温における耐クリープ性等に優れ、クリープによる歪みの小さい窒化珪素質焼結体を得ることができる。

【0023】また、上記のような表面構造の第2発明の窒化珪素質焼結体は、焼成物を大気下等の酸化雰囲気において熱処理することにより、焼結助剤を焼結体表面に拡散させることによって製造することができる。このような熱処理を施した場合、上記の焼結助剤により構成される焼結助剤成分の量的な割合の低い第1の薄層の上に、焼結助剤成分の量、即ち酸化物の多い最表層が更に形成され、第1発明の窒化珪素質焼結体を得られる。本発明の窒化珪素質焼結体では、高温における耐クリープ性の向上による歪みの抑制を主たる目的としており、この点では最表層をそのままにした第1発明の窒化珪素質焼結体であってもよいが、強度のばらつきを考えるとこの最表層を除去した第2発明の窒化珪素質焼結体のほうが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の窒化珪素質焼結体は、通常用いられる窒化珪素質粉末を使用し、焼結助剤として、特定量のEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末及びWO<sub>3</sub>粉末、又はYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末及びAlN粉末等と組み合わせて配合し、湿式で混合粉碎した後、乾燥し、常法によって成形、焼成し、その後、大気雰囲気下、特定の温度範囲で30時間以上、特に50時間以上熱処理することにより得られる。この窒化珪素質焼結体

はこのままで使用可能であるが、焼結助剤成分である酸化物の量比が高い最表層を常法に従って除去すれば、高温における強度のばらつきがより小さい窒化珪素質焼結体とすることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

実験例1〜9

平均粒径0.6μm、α率97%の窒化珪素質粉末89重量%に、平均粒径1〜3μmのEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末8重量%、平均粒径約1μmのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末1重量%及び同粒径のWO<sub>3</sub>粉末2重量%を配合し、窒化珪素質製のボールミルを使用して、湿式で混合粉碎した。その後、粉碎物を乾燥し、この粉末を55×55×25mmの形状に4ton/cm<sup>2</sup>の圧力で静水圧プレス成形し、得られた成形体を、熱間静水圧プレス法によって、1800℃で2時間焼成し、更に、JIS R1604に基づいて曲げ強度を測定するための試験片に加工した。

【0026】その後、実験例6を除き、上記の試験片を表1に示す条件によって所定雰囲気下にそれぞれ熱処理した。熱処理した後の窒化珪素質焼結体の特性及び第2の薄層中の粒界相の性状を表1に併記する。この表1において、\*\*は第1及び第5発明の数値他の限定を外れていることを示す。また、\*は第3発明の数値限定を外れていることを示す。尚、表1の各特性の測定方法は下記の通りである。

【0027】(1) 最表層及び第1〜2の薄層並びに主体部の構成相の確認；表面から内部に向かって研削しながら、X線回折法により調べた。

(2) 第1及び第2の薄層中の焼結助剤成分量の重量比；EPMA分析（電子プローブマイクロアナライザー）のピーク強度比に基づいて断面の元素の定量分析を行った。

【0028】(3) 酸化増量；JIS R1609に準じて、試験片を1300℃で100時間加熱した後、重量増加を測定し、これを試験片の表面積で除して求めた。

(4) 曲げ強度；JIS R1604に基づく4点曲げ強度を1300℃にて測定した。

(5) 歪み量；JIS R1612に従い、1400℃、負荷応力200MPa、100時間の条件にて、4点曲げのクリープ試験を行い、荷重点の変位量から算出した。

歪み量 =  $6 t \delta_2 / [(L+2l) \times (L-l)]$

(t；試験片の厚さ、δ<sub>2</sub>；荷重点の変位量、L；外スパン、l；内スパン)

【0029】実験例10〜18

実験例1において、焼結助剤をYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1重量%及びAlN 2重量%に代えた他は、実験例1と同様にして窒化珪素質焼結体を得（但し、実験例15は熱処理をしない。）、同様にして曲げ試験のた

めの試験片に加工した。尚、ここで使用した焼結助剤の系では、実験例1の場合に比べて耐熱性がやや低いため、全般に温度を下げて熱処理した。表2において\*及び\*\*の意味は表1の場合と同じである。また、表1及び2において、量比の欄は、第1及び第2の薄層の焼結\*

\* 助剤成分量の、主体部の焼結助剤成分量を100とした場合の重量比である。

【0030】

【表1】

表 1

		熱処理条件		第 1 の薄層		第 2 の薄層			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)	歪み量
		(℃) × (Hr)	雰囲気	(μm)	量比	(μm)	量比	粒界相			
実 験 例	1	1200 × 100	大 気	10	33	15	100	0	<0.1	570	<0.001
	2	1300 × 100		30	22	40	103	0	<0.1	580	<0.001
	3	1300 × 1000		50	28	65	93	0	<0.1	600	<0.001
	4	1400 × 100		80	15	90	95	0	<0.1	620	<0.001
	5	1500 × 50		100	17	120	101	0	<0.1	600	<0.001
	6	—	—	** 0	—	** 0	—	—	0.20	580	0.036
	7	1700 × 50	大 気	200	3	250	97	J	<0.1	350	途中破断
	8	1300 × 100	**N <sub>2</sub>	** 0	—	20	103	0	0.19	570	0.025
	9	1000 × 1000	大 気	** 0	—	** 0	—	非晶質	0.21	560	0.035

【0031】

※ ※ 【表2】

表 2

		熱処理条件		第 1 の薄層		第 2 の薄層			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)	歪み量
		(℃) × (Hr)	雰囲気	(μm)	量比	(μm)	量比	粒界相			
実 験 例	10	1100 × 1000	大 気	20	15	25	105	A	<0.1	670	<0.001
	11	1200 × 100		20	35	30	102	A	<0.1	660	<0.001
	12	1300 × 100		40	18	50	103	A	<0.1	650	<0.001
	13	1300 × 1000		70	25	80	95	A	<0.1	690	<0.001
	14	1400 × 50		200	30	300	98	A	<0.1	650	<0.001
	15	—	—	** 0	—	** 0	—	—	0.43	680	0.040
	16	1500 × 50	大 気	*1000	3	** 500	95	A	<0.1	450	途中破断
	17	1200 × 100	**N <sub>2</sub>	** 0	—	300	101	A	0.40	660	0.026
	18	1000 × 1000	大 気	** 0	—	** 0	—	A	<0.1	640	0.041

【0032】表1の結果によれば、実験例1～5の窒化珪素質焼結体では、第1及び第2の薄層における焼結助剤成分量の重量比は、それぞれ第1発明の範囲内であり、また、各薄層の厚さは第3発明の範囲内となっている。そのため、酸化増量は各実施例いずれも0.1 mg/cm<sup>2</sup>未満と微量であり、歪み量もすべての例で0.001未満である。また、曲げ強度も570～620 MPaの範囲にあり、高温における耐酸化性及び耐クリー

★ブ性に優れた窒化珪素質焼結体であることが分かる。

尚、第2の薄層の粒界相は、実験例1～5いずれの場合も結晶質のD相となっている。

【0033】一方、実験例6では、熱処理を施していないため第1及び第2の薄層が生成しておらず、曲げ強度は大きいものの、酸化増量及び歪み量ともに実験例1～5に比べて大きくなっている。また、熱処理温度が上限を越えている実験例7では、耐酸化性は良好であるが、強

度低下が大きく、クリープ試験の途中で試験片が破断してしまつて歪み量の測定ができなかった。更に、酸化雰囲気ではなく、窒素ガス雰囲気下に熱処理した実験例8では、第1の薄層が生成せず、酸化増量及び歪み量が劣ったものとなっている。また、熱処理温度が下限未満である実験例9では、熱処理効果が表れず、熱処理をしなかった場合と同様に第1及び2のいずれの薄層も生成せず、熱処理をしなかった場合と同様の結果となっており、第2の薄層の粒界相も非晶質となっている。

【0034】また、表2の結果によれば、実験例10～14の窒化珪素質焼結体では、焼結助剤成分量の重量比及び各薄層の厚さともに適正であり、各特性は実験例1～5の場合とまったく同様に良好であり、特に曲げ強度は全般に実験例1～5を上回っている。

【0035】これに対して、熱処理を施していない実験例15では、強度は十分であるが、酸化増量及び歪み量は実験例6よりも更に劣っている。また、実験例16では、1000 $\mu$ mと非常に厚い第1の薄層が生成し、強度が低下するとともに、クリープ試験では試験片が途中で破断し、歪み量の測定はできなかった。更に、窒素雰

\* 雰囲気下、熱処理した実験例17では、実験例8と同様の結果となっているが、耐酸化性はより低下している。また、熱処理温度が1000℃と低い実験例18では、同様に処理温度の低い実験例9に比べ、耐酸化性は改善されているが、歪み量は更に大きくなっている。

#### 【0036】実験例19～24

実験例10～18と同一の組成の原料を用い、熱処理の温度及び時間を変化させたこと以外は実験例1と同様にして3種類の窒化珪素質焼結体製造し、それぞれ最表層をそのままにした場合と、除去した場合について、曲げ強度のばらつきを評価した（各条件の試験片数は15である）。尚、強度のばらつきはワイブル係数で表す。この係数は、セラミックスの破壊挙動を統計的に処理するワイブル統計において算出される数値であり、セラミックス一般についてこの係数が20を越えればばらつきが小さく、20をかなり下回る場合はばらつきが大きいとされている。

#### 【0037】

#### 【表3】

		熱処理条件		最表層の有無	曲げ強度 (MPa)	ワイブル係数
		(℃) × (Hr)	雰囲気			
実 験 例	19	1200 × 100	大 気	無	670	25
	20			有	660	14
	21	1300 × 1000		無	650	32
	22			有	690	16
	23	1400 × 100		無	650	26
	24			有	680	11

【0038】表3の結果によれば、最表層の有無による曲げ強度の平均値にはほとんど差がない。しかし、そのワイブル係数には明らかに差があり、最表層が除去された場合は25、32及び26となっており、最表層がそのまま残されている例では14、16及び11である。このように熱処理条件によらず、最表層が除去された場合は、明らかに強度のばらつきが小さいことが分かる。

#### 【0039】

【発明の効果】第1発明の窒化珪素質焼結体では、酸化物の量比の高い最表層をそのまま残しているため、高温における強度のばらつきがやや大きい、実用上十分な性能を備えた窒化珪素質焼結体を得られる。また、第2発明の窒化珪素質焼結体では、第1の薄層中の焼結助剤成分量が少なく、また第2の薄層中の粒界相が結晶質で※

※あるため、耐酸化性に優れ、高温における曲げ強度が大きく、且つクリープによる歪み量の小さい窒化珪素質焼結体を得ることができる。更に、第1及び2の薄層を、第3発明に特定された厚さとすることによって、より高温特性に優れた焼結体とすることができる。

【0040】上記のように第1～3発明の窒化珪素質焼結体は高温特性に優れ、第4発明のように、高温におけるクリープによる歪み量が非常に小さい。更に、第5発明の窒化珪素質焼結体の製造方法によれば、成形、焼成して得られる焼結体を、酸化雰囲気下、特定の処理条件によって熱処理し、その後、その最表層を除去することによって、第2発明の優れた特性の窒化珪素質焼結体を容易に製造することができる。



## \* NOTICES \*

**The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is high in oxidation resistance, and is excellent in hot flexural strength, and relates to the nature sintered compact of a silicon nitride and its manufacture technique of the amount of asymmetry especially by the creep. The nature sintered compact of a silicon nitride of this invention can be used as the material or materials of a heat engine, such as a gas turbine. [, such as parts for structures, ]

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the nature sintered compact of a silicon nitride is excellent in a mechanical property, thermal resistance, corrosion resistance, etc., the application to the structural material used for heat engines, such as an engine for automobiles and a gas turbine engine, is tried.

[0003] Since covalent-bond nature is high, a silicon nitride is a difficulty degree of sintering, and in order to make it sinter, it needs to use sintering acids, such as an oxide of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and rare earth elements. However, the sintered compact obtained using these sintering acids is in the inclination that hot flexural strength or hot creep resistance etc. falls, and the attempt which suppresses a fall of the above-mentioned flexural strength etc. is made by the technique of crystallizing a study of the modality of sintering acid, the amount used, etc., or a grain boundary.

[0004] For example, by heat-treating at temperature still high than burning temperature, crystal grain is made to make it big and rough to JP,6-183842,A, and the technique of raising creep resistance is indicated. Moreover, in the silicon-nitride powder which nitrates metal silicon powder and is obtained, the technique of improving creep resistance is indicated by JP,6-87665,A and JP,6-135706,A by making the content of specific elements, such as a fluorine, chlorine, and iron, below into the amount of specialization. Furthermore, the technique of obtaining the silicon-nitride sintered compact excellent in especially elevated-temperature creep resistance is indicated by JP,61-315,B by crystallizing a grain boundary.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the technique by big-and-rough-izing of the above-mentioned grain, although creep resistance improves, increase of a defective dimension is expected simultaneously and it has a possibility of causing a strong fall. Moreover, although the method of reducing the amount of impurities, such as a fluorine and chlorine, is also regarded as effective in enhancement of creep resistance, it becomes the product with a very high cost and is not realistic, either. Furthermore, crystallization of a grain boundary is the easy technique learned present best, although it is a means quite effective in the enhancement in creep resistance, has a problem in respect of oxidation resistance, and cannot necessarily be said as advantageous technique.

[0006] this invention solves the above-mentioned trouble, is high in oxidation resistance, and is excellent in hot flexural strength, and offers the nature sintered compact of a parvus silicon nitride and its manufacture technique of the amount of asymmetry by the especially hot creep.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the nature sintered compact of a silicon nitride with which the nature sintered compact of a silicon nitride of the 1st invention contains rare earth elements as a sintering-acid component at least this sintered compact It becomes order from the maximum cortex, the 1st thin layer, the 2nd thin layer, and the subject section from the front face. When the amount of sintering-acid components of the above-mentioned subject section is set to 100, the amount of sintering-acid components in the above-mentioned maximum cortex by the weight ratio 150 or more The amount of sintering-acid components in the thin layer of the above 1st is [ the amounts of sintering-acid components in 5-50, and the thin layer of the above 2nd ] 90-110 in a weight ratio at a weight ratio, and the grain-boundary phase in the thin layer of the above 2nd is a crystalline substance, and the grain-boundary phase of the above-mentioned subject section is characterized by intermingling the crystalline substance and the amorphous substance.

[0008] In the nature sintered compact of a silicon nitride with which the nature sintered compact of a silicon nitride of the 2nd invention contains rare earth elements as a sintering-acid component at least moreover, this sintered compact When it becomes order from the 1st thin layer, 2nd thin layer, and subject section from the front face and the amount of sintering-acid components of the above-mentioned subject section is set to 100 The amount of sintering-acid components in the thin layer of the above 1st is [ the amounts of sintering-acid components in 5-50, and the thin layer of the above 2nd ] 90-110 in a weight ratio at a weight ratio, and the grain-boundary phase in the thin layer of the above 2nd is a crystalline substance, and the grain-boundary phase of

the above-mentioned subject section is characterized by intermingling the crystalline substance and the amorphous substance. [0009] Furthermore, the thickness of the 1st above-mentioned thin layer of the nature sintered compact of a silicon nitride of the 3rd invention is 5-250 micrometers, and it is characterized by the thickness of the 2nd above-mentioned thin layer being 10-350 micrometers.

[0010] silicon nitride \*\*\*\*\* -- the amount of oxygen as an impurity -- about 1 - 3 % of the weight -- it is -- other impurities -- \*\*\*\* -- a few thing -- desirable -- alpha type and beta type -- it can be used, without restricting especially all Moreover, the above "a sintering-acid component" contains "rare earth elements" at least, and elements, such as Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, and Yb, are mentioned as rare earth elements. After that, the binder suitable after carrying out weighing capacity of the requirements of a silicon nitride and each raw material powder of a sintering acid and preparing them for the mixed powder etc. is added, and the nature sintered compact of a silicon nitride of this invention is fabricated and calcinated, subsequently, it is heat-treated, and removes the maximum cortex, or cannot remove it.

[0011] As a sintering acid which will constitute a sintering-acid component, although rare earth elements are included, the thing containing each elements, such as Mg, aluminum, V, Mo, W, etc. which are usually used as a sintering acid, can also be used for others. The many consist of an oxide, and the most changes with baking to an oxide, and these sintering acids serve as a sintering-acid component, when it is not an oxide. Specifically, they are  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ . And  $\text{WO}_3$  A crystalline substance or an amorphous grain-boundary phase is formed between the grain of the grain which it becomes grades, these multiple oxides, or a silicic acid compound, and the whole quantity usually becomes from a silicon nitride substantially. In addition, powder, such as salts, such as what may change to an oxide in an oxide or a baking process as raw material powder of a sintering acid, for example, a carbonate, and acetate, or a hydroxide, can be used.

[0012] The above-mentioned molding can be carried out by well-known technique, for example, can be fabricated in a desired configuration by technique, such as a press forming, a casting, extrusion molding, and injection molding. Baking of mold goods is a 1600-2300-degree C temperature requirement, and is carried out under the ambient atmosphere, such as mixed gas with nitrogen gas, nitrogen gas, hydrogen gas, or inert gas. The reaction-sintering field which calcinated the system which the ordinary-pressure calcinating method, the gas \*\*\*\*\* method, a hot isostatic pressing, a hot pressing, etc. are mentioned, and added silicon-nitride powder to silicon powder, a rare-earth-elements compound, or this as the baking technique under the nitrogen ambient atmosphere can also be again calcinated by the above-mentioned baking technique.

[0013] The amount of sintering-acid components in the above "the maximum cortex" cannot obtain the sintered compact with which the amount of sintering-acid components was unevenly distributed in the thickness orientation so that the above-mentioned weight ratio in the 1st above-mentioned thin layer becomes 50 or less less than by 150 by the weight ratio. Moreover, especially the thickness of this maximum cortex is not restricted, but when it heat-treats so that the thickness of the 1st thin layer may serve as a predetermined domain, it usually becomes in thickness of about 5-20 micrometers.

[0014] Furthermore, in the above "the 1st thin layer", since oxidation resistance improves conjointly with the quantitative ratio of the amount of sintering-acid components in this 1st thin layer being low, creep resistance also becomes what was further excellent in connection with it and generation of asymmetry by the creep is suppressed when the grain-boundary phase is amorphous, it is desirable.

[0015] When the weight ratio of the amount of sintering-acid components in the 1st thin layer causes a fall of the bonding strength between silicon-nitride grain less than by five and this weight ratio exceeds 50, the oxidation resistance of the nature sintered compact of a silicon nitride obtained falls, and the amount of asymmetry by the creep also increases. Moreover, since flexural strength is inferior when oxidation resistance and creep resistance fall and the thickness of this 1st thin layer exceeds 250 micrometers in both less than 5 micrometers, it is not desirable. As for this thickness, it is desirable that it is 45-110 micrometers, and if it is this domain, with respect to the modality of sintering acid etc., there is and it can obtain the nature sintered compact of a silicon nitride which was more excellent in flexural strength etc. [ no ]

[0016] furthermore, the above "the 2nd thin layer" -- setting -- a grain-boundary phase --  $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  D phase expressed and  $\text{R}_{10}\text{aluminum}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}\text{N}_4$  A phase and  $\text{R}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$  which are expressed It is constituted by the "crystalline substance" of H equality expressed with J phase and  $\text{R}_{20}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$  which are expressed. Therefore, creep resistance is improved further.

[0017] Moreover, although the domains of the weight ratio of the amount of sintering-acid components in the 2nd thin layer are 90-110, it usually becomes of the same grade as the average of the subject section, and a weight ratio becomes 100 order.

Although it is in the grain-boundary phase and an amorphous fraction exists clearly with a crystalline-substance fraction in the subject section, in the 2nd thin layer, the big difference with this 2nd thin layer and the subject section is substantially formed of the crystalline substance as mentioned above, and the big characteristic feature of the 2nd thin layer is in this point. In addition, since creep resistance falls in less than 10 micrometers, the thickness of this 2nd thin layer is not desirable.

[0018] Moreover, it is desirable to consider as the sintered compact with which the quantitative ratio of an oxide does not have the high maximum cortex, but consists of the 1st and 2nd thin layers and the "subject sections" like the 2nd invention in the nature sintered compact of a silicon nitride of this invention. This maximum cortex is because the stability of an elevated-temperature property can be raised by dispersion in hot flexural strength becoming large, and removing this maximum cortex since it is the layer which consists of an oxide substantially.

[0019] After such a nature sintered compact of a silicon nitride fabricates and calcinates the constituent of silicon-nitride powder and the sintering-acid powder which contains rare earth elements at least like the 5th invention, it can manufacture the nature sintered compact of a silicon nitride equipped with the maximum cortex according to claim 1 by heat-treating 30 hours or more at 1100-1600 degrees C under an oxidizing atmosphere, and can manufacture it by removing this \*\*\*\*\* after that.

[0020] When the ambient atmosphere of the above-mentioned heat treatment is non-oxidizing atmospheres, such as the nitrogen gas ambient atmosphere or the inert gas ambient atmosphere, the layer with few [ it is deficient in the diffusion effect to the sintering body surface of a sintering acid, and ] grain-boundary phases which consist of a sintering acid, i.e., the 1st thin layer, is not fully formed. Moreover, less than 1100 degrees C of the heat treatment effect may be [ heat treatment temperature ] insufficient, and the maximum cortex specified in this invention, the 1st, and 2nd thin layers may not generate, but the amount of asymmetry by the creep of the nature sintered compact of a silicon nitride with which oxidation resistance falls and is acquired may increase. When this temperature exceeds 1600 degrees C, even if it shortens the processing time, heat deterioration of a material cannot be suppressed but a fall of flexural strength is caused.

[0021] Furthermore, usually, if heat treatment time has low processing temperature, it will be more made into a long time at above-mentioned within the limits, and if processing temperature is high, let it be a short time. However, even if it is not necessary to necessarily adjust in this way and it processes at comparatively high processing temperature for a long time, the nature sintered compact of a silicon nitride of this invention can be obtained. Moreover, even if the processing time processes at an elevated temperature comparatively in less than 30 hours, the target sintered compact cannot be obtained.

[0022] In the nature sintered compact of a silicon nitride of the 2nd invention, the quantitative rate of a sintering-acid component has the structure of it being of the same grade as the average of the subject section, and being a crystalline substance and having the 2nd thin layer of thickness of the same grade as the above, to the inside at the cortex section with the 1st thin layer of ten desirable and amorphous thickness with the quantitative low and rate of a sintering-acid component, - about 100 micrometers of numbers. By considering as such a configuration, oxidation resistance is improved, it excels in hot creep resistance etc., and the nature sintered compact of a parvus silicon nitride of asymmetry by the creep can be obtained.

[0023] Moreover, the above nature sintered compacts of a silicon nitride of the 2nd invention of a surface structure can be manufactured by making a sintering body surface diffuse a sintering acid by heat-treating a baking object in oxidizing atmospheres, such as the atmospheric-air lower. When such heat treatment is performed, the amount of a sintering-acid component, i.e., the maximum cortex with much oxide, is further formed on the 1st thin layer with the quantitative low rate of the sintering-acid component constituted by the above-mentioned sintering acid, and the nature sintered compact of a silicon nitride of the 1st invention is obtained. Although you may be the nature sintered compact of a silicon nitride of the 1st invention which sets suppression of asymmetry by the hot enhancement in creep resistance as the main purpose, and left the maximum cortex as it was at this point in the nature sintered compact of a silicon nitride of this invention, if dispersion in strong is considered, the nature sintered compact of a silicon nitride of the 2nd invention which removed this maximum cortex is more more desirable.

[0024]

[Embodiments of the Invention] The silicon-nitride powder usually used is used for the nature sintered compact of a silicon nitride of this invention. as a sintering acid Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the amount of specialization Powder and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Powder and WO<sub>3</sub> Powder, Or Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> After blending combining powder, AlN powder, etc. and carrying out a preferential grinding with wet, it dries, fabricates and calcinates by the conventional method, and is obtained under the atmospheric-air ambient atmosphere after that by heat-treating especially 50 hours or more 30 hours or more by the specific temperature requirement. Although it is usable, if the quantitative ratio of the oxide which is a sintering-acid component removes the high maximum cortex according to a conventional method with this, dispersion in a hot intensity can use more this nature sintered compact of a silicon nitride as the nature sintered compact of a parvus silicon nitride.

[0025]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still in detail.

It is Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 1-3 micrometers of mean particle diameters in 89 % of the weight of the silicon-nitride powder of 0.6 micrometers of one to example of experiment 9 mean particle diameters, and 97% of the rates of alpha. 8 % of the weight of powder, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of about 1 micrometer of mean particle diameters WO<sub>3</sub> of 1 % of the weight of powder, and this particle size 2 % of the weight of powder was blended, the ball mill made from a silicon nitride was used, and the preferential grinding was carried out with wet. Then, a trituration object is dried and it is this powder to the configuration of 55x55x25mm 4ton/cm<sup>2</sup> An isostatic hydrostatic pressing is carried out by the pressure, the obtained Plastic solid is calcinated at 1800 degrees C by the hot isostatic pressing for 2 hours, and it is JIS further. It was processed into the test piece for measuring flexural strength based on R1604.

[0026] Then, except for the example 6 of an experiment, the above-mentioned test piece was heat-treated under the predetermined ambient atmosphere according to the conditions shown in Table 1, respectively. The character of the property of the nature sintered compact of a silicon nitride after heat-treating, and the grain-boundary phase in the 2nd thin layer is written together to Table 1. In this table 1, it is shown that \*\* has separated from limitation of the numeric value of the 1st and 5th invention others. Moreover, it means that \* has separated from numerical limitation of the 3rd invention. In addition, the measuring method of each property of Table 1 is as follows.

[0027] (1) It investigated with the X-ray diffraction method, carrying out grinding toward the interior from the authentication; front face of the configuration phase of the maximum cortex, the 1-2nd thin layers, and the subject section.

(2) Quantitative analysis of the element of a cross section was carried out based on the peak intensity ratio of weight ratio;EPMA analysis (electron probe microanalyzer) of the amount of sintering-acid components in the 1st and 2nd thin layers.

[0028] (3) Oxidization increase-in-quantity;JIS After heating a test piece at 1300 degrees C for 100 hours according to R1609, the increase in a weight was measured, and it \*\*ed and asked for this with the surface area of a test piece.

(4) Flexural strength;JIS The four point flexural strength based on R1604 was measured at 1300 degrees C.

(5) Amount;JIS of asymmetry According to R1612, on 1400 degrees C, load-stress 200MPa, and the conditions of 100 hours, the

creep test of four point bending was performed and it computed from the amount of displacement of a load point.

Amount [ of asymmetry ] =  $6\delta\Delta^2 / [(L+2l) \times (L-l)]$

(t; the thickness of a test piece and  $\Delta$  2; the variation rate of a load point an amount, L; an outside span, l; inside span)

[0029] In the example 10 of an experiment, - the example 1 of 18 experiments, the sintering acid was replaced with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8 % of the weight, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 % of the weight, and 2 % of the weight of AlN<sub>s</sub>, and also the nature sintered compact of a silicon nitride was obtained like the example 1 of an experiment (however, the example 15 of an experiment does not heat-treat.), and it was similarly processed into the test piece for a bending test. In addition, by the system of the sintering acid used here, compared with the case of the example 1 of an experiment, since thermal resistance was a little low, temperature was lowered and heat-treated generally. In Table 2, the meaning of \* and \*\* is the same as that of the case of Table 1. Moreover, in Tables 1 and 2, the card column of a quantitative ratio is a weight ratio at the time of setting the amount of sintering-acid components of the subject section of the amount of sintering-acid components of the 1st and 2nd thin layers to 100.

[0030]

[Table 1]

表 1

		熱処理条件		第1の薄層		第2の薄層			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)	歪み量
		(°C) × (Hr)	雰囲気	(μm)	量比	(μm)	量比	粒界相			
実 験 例	1	1200 × 100	大 気	10	33	15	100	0	<0.1	570	<0.001
	2	1300 × 100		30	22	40	103	0	<0.1	580	<0.001
	3	1300 × 1000		50	28	65	93	0	<0.1	600	<0.001
	4	1400 × 100		80	15	90	95	0	<0.1	620	<0.001
	5	1500 × 50		100	17	120	101	0	<0.1	600	<0.001
	6	—	—	** 0	—	** 0	—	—	0.20	580	0.036
	7	1700 × 50	大 気	200	3	250	97	J	<0.1	350	途中破断
	8	1300 × 100	**N <sub>2</sub>	** 0	—	20	103	0	0.19	570	0.025
	9	1000 × 1000	大 気	** 0	—	** 0	—	非晶質	0.21	560	0.035

[0031]

[Table 2]

表 2

		熱処理条件		第1の薄層		第2の薄層			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)	歪み量
		(℃) × (Hr)	雰囲気	(μm)	量比	(μm)	量比	粒界相			
実 験 例	10	1100 × 1000	大 気	20	15	25	105	A	<0.1	670	<0.001
	11	1200 × 100		20	35	30	102	A	<0.1	660	<0.001
	12	1300 × 100		40	18	50	103	A	<0.1	650	<0.001
	13	1300 × 1000		70	25	80	95	A	<0.1	690	<0.001
	14	1400 × 50		200	30	300	98	A	<0.1	650	<0.001
	15	—	—	※ 0	—	※ 0	—	—	0.43	680	0.040
	16	1500 × 50	大 気	※1000	3	※ 500	95	A	<0.1	450	途中破断
	17	1200 × 100	※N <sub>2</sub>	※ 0	—	300	101	A	0.40	660	0.026
	18	1000 × 1000	大 気	※ 0	—	※ 0	—	A	<0.1	640	0.041

[0032] According to the result of Table 1, with the nature sintered compact of a silicon nitride of the examples 1-5 of an experiment, the weight ratio of the amount of sintering-acid components in the 1st and 2nd thin layers is within the limits of the 1st invention, respectively, and the thickness of each thin layer has become within the limits of the 3rd invention. therefore, oxidation increase in quantity -- each example -- any -- 0.1mg/cm<sup>2</sup> It is the following and a minute amount and the amount of asymmetry is also less than 0.001 in all examples. Moreover, flexural strength is also in the domain of 570-620MPa, and it turns out that it is the nature sintered compact excellent in hot oxidation resistance and hot creep resistance of a silicon nitride. in addition, the grain-boundary phase of the 2nd thin layer -- the examples 1-5 of an experiment -- in any case, it has D phase of a crystalline substance

[0033] On the other hand, in the example 6 of an experiment, since it has not heat-treated, the thin layer of the 1st and 2 does not generate, but although flexural strength is large, oxidation increase in quantity and the amount of asymmetry are large compared with the examples 1-5 of an experiment. Moreover, in the example 7 of an experiment in which heat treatment temperature is over the upper limit, although oxidation resistance was good, the on-the-strength fall was large, while having been a creep test, the test piece was fractured and distorted and measurement of an amount was not completed. Furthermore, in the example 8 of an experiment heat-treated not under an oxidizing atmosphere but under the nitrogen gas ambient atmosphere, the 1st thin layer does not generate but it has become that in which oxidation increase in quantity and the amount of asymmetry were inferior. Moreover, in the example 9 of an experiment whose heat treatment temperature is under a lower limit, the heat treatment effect does not appear, but neither of the thin layers, the 1st nor 2, is generated like the case where it does not heat-treat, but the case where it does not heat-treat, and the same result are brought, and the grain-boundary phase of the 2nd thin layer is also amorphous.

[0034] Moreover, according to the result of Table 2, with the nature sintered compact of a silicon nitride of the examples 10-14 of an experiment, the weight ratio of the amount of sintering-acid components and the thickness of each thin layer are proper, each property is good completely like the case of the examples 1-5 of an experiment, and especially flexural strength has exceeded the examples 1-5 of an experiment generally.

[0035] On the other hand, although the example 15 of an experiment which has not heat-treated is enough as the intensity, oxidation increase in quantity and the amount of asymmetry are further inferior to the example 6 of an experiment. Moreover, in the example 16 of an experiment, while 1000 micrometers and the 1st very thick thin layer generated and the intensity fell, in a creep test, the test piece fractured on the way and measurement of the amount of asymmetry was not completed. Furthermore, under the nitrogen ambient atmosphere, in the heat-treated example 17 of an experiment, although the same result as the example 8 of an experiment is brought, oxidation resistance is falling more. Moreover, in 1000 degrees C and the low example 18 of an experiment, similarly, heat treatment temperature is still large [ the amount of asymmetry ], although oxidation resistance is improved compared with the low example 9 of an experiment of processing temperature.

[0036] Using the raw material of the same composition as the example 19 of an experiment, - the examples 10-18 of 24 experiments, like the example 1 of an experiment, the nature sintered-compact manufacture of a silicon nitride was carried out, and dispersion in flexural strength was evaluated about three kinds of cases where the maximum cortex is left as it was, respectively, and the case where it removes, except having changed the temperature and time of heat treatment (the number of test pieces of each conditions is 15). In addition, dispersion in strong is expressed with a Weibull modulus. If this coefficient is a

numeric value computed in the wye bull statistics which processes the destructive behavior of a ceramics statistically and this coefficient exceeds 20 about a general ceramics, dispersion is small, and it is supposed that dispersion is large when considerably less than 20.

[0037]

[Table 3]

表 3

		熱処理条件		最表層の有無	曲げ強度 (MPa)	ワイブル係数
		(℃) × (Hr)	雰囲気			
実 験 例	19	1200 × 100	大 気	無	670	25
	20			有	660	14
	21	1300 × 1000		無	650	32
	22			有	690	16
	23	1400 × 100		無	650	26
	24			有	680	11

[0038] According to the result of Table 3, there is almost no difference in the average of the flexural strength by the existence of the maximum cortex. However, there is a difference in the Weibull modulus clearly, when the maximum cortex is removed, it is 25, 32, and 26, and the maximum cortexes are 14, 16, and 11 in the example left behind as it is. Thus, when it is not based on heat treatment conditions but the maximum cortex is removed, it turns out that dispersion in strong is clearly small.

[0039]

[Effect of the Invention] In the nature sintered compact of a silicon nitride of the 1st invention, since it has left the high maximum cortex of the quantitative ratio of an oxide as it is, although dispersion in a hot intensity is a little large, the nature sintered compact equipped with practically sufficient performance of a silicon nitride is obtained. Moreover, in the nature sintered compact of a silicon nitride of the 2nd invention, there are few amounts of sintering-acid components in the 1st thin layer, and since the grain-boundary phase in the 2nd thin layer is a crystalline substance, it excels in oxidation resistance, and hot flexural strength can be large and the nature sintered compact of a parvus silicon nitride of the amount of asymmetry by the creep can be obtained. Furthermore, it can consider as the sintered compact which was more excellent in the elevated-temperature property by making the thin layer of the 1st and 2 into the thickness specified as the 3rd invention.

[0040] The amount of asymmetry by the creep [ in / the nature sintered compact of a silicon nitride of the 1-3rd invention is excellent in an elevated-temperature property as mentioned above, and / an elevated temperature like the 4th invention ] is very the parvus. Furthermore, according to the manufacture technique of the nature sintered compact of a silicon nitride the 5th invention, the sintered compact calcinated [ is fabricated and ] and obtained can be heat-treated according to specific processing conditions under an oxidizing atmosphere, and the nature sintered compact of a silicon nitride of the property which was excellent in the 2nd invention can be easily manufactured by removing the maximum cortex after that.

[Translation done.]